Kritische Studien

über die

Trennung und Bestimmung

von

Nickel und Kobalt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Constantin Krauss

aus Eisfeld i/Thüringen.

München 1889.

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0014

Kritische Studien

über die

Trennung und Bestimmung

von

Nickel und Kobalt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Constantin Krauss

aus Eisfeld i/Thüringen.

München 1889.

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung von Professor Dr. Hilger durchgeführt.

Die scharfe Trennung von Kobalt und Nickel und eine sichere und schnelle Bestimmung der beiden Elemente nebeneinander ist, seit der Werth und die Bedeutung dieser Metalle für die Technik von Jahr zu Jahr sich steigern, ein eifriges Bestreben der Analytiker. „Es haben, schreibt H. Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie (pag. 159), die berühmtesten Chemiker dafür mehr oder weniger passende Methoden vorgeschlagen"; aber alle diese Methoden (so könnte man, wenn es erlaubt ist, den Satz des Altmeisters der chemischen Analyse ergänzen), selbst die genialsten, laboriren ohne Ausnahme an dem einen Fehler, dass sie eine ausserordentlich mühselige und zeitraubende Arbeit für sich beanspruchen, die sich in sehr vielen Fällen wegen der grossen Schwankungen in den gewonnenen Werthen nicht einmal bezahlt macht. — Wer sich längere Zeit eingehend mit der Bestimmung dieser beiden Elemente beschäftigt hat, der wird erst voll und ganz die Schwierigkeiten zu würdigen wissen, welche der Praktiker in der Technik zu überwinden hat, dem nicht das Laboratorium einer deutschen Hochschule zur Verfügung steht, dem es vor allen Dingen auch darauf ankommt, die Analyse in kürzester Zeit fertig zu stellen und der, wenn er seine Analyse nach der einen oder der andern der vorgeschlagenen Methoden fertig gestellt hat, in den meisten Fällen noch darüber in Zweifel sein muss, ob die gefundenen Werthe auch die richtigen sind, da die wenigsten der in Vorschlag gebrachten Bestimmungen bisher auf ihre Schärfe geprüft worden sind.

Ich unternehme es daher, angeregt durch meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Hilger, der gerne eine kritische Prüfung der verschiedenen Trennungsmethoden von Kobalt und

Nickel auf ihren Werth und Unwerth wünschte, Experimentalstudien über diesen Gegenstand durchzuführen, deren Resultate in Nachstehendem mitgetheilt werden.

Bevor jedoch die einzelnen Methoden einer kritischen Besprechung unterworfen werden, sei noch bemerkt, dass zu allen angestellten Versuchen eine Normal-Nickel beziehungsweise Normal-Kobaltlösung in Verwendung genommen wurde, welche genau 10 gr Kobalt resp. 10 gr Nickel auf das Liter enthielt. Es war dies wünschenswerth, um alle Methoden unter den gleichen Verhältnissen prüfen zu können, und die Vergleichung der erhaltenen Resultate unter einander zu erleichtern. Die Darstellung der Lösungen war folgende: Chemisch reines Kobaltchlorür oder besser Purpureokobaltchlorid (von Kahlbaum) wurde, um das Wasser, resp. den Ammoniak zu entfernen, schwach geglüht; der resultirende Rückstand wurde in eine schwerschmelzbare Glasröhre gebracht und diese, unter Durchleiten eines starken Wasserstoffstromes im Verbrennungsofen allmählich zur Rothglut erhitzt. Nachdem keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen, liess man im Wasserstoffstrom erkalten und erhielt so ein metallisches chemisch reines Kobalt in Form von schwammigen grauen Massen und metallglänzenden Häuten. Man wägt hiervon genau 10 gr ab, löst in concentrirter Salzsäure, verdampft im Wasserbad zur Trockne, nimmt mit kaltem Wasser auf und verdünnt zu genau einem Liter. Die Normal-Nickellösung wurde dargestellt, indem man käufliches Nickelchlorür, das auf seine Reinheit mit Schwefelwasserstoff und Natriumacetat geprüft worden, mittels Oxalsäure fällte; das erhaltene, decantirte Oxalat in Ammoniak löste, filtrirte und das Filtrat verdunsten liess. Das aus der prachtvoll blauen Lösung sich zuerst abscheidende Nickeloxalat, welches vollkommen Kobalt frei war, wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und im Verbrennungsofen wie das Kobalt reducirt.

Im Anschluss hieran sei noch bemerkt, dass die Reduction im Gasofen der von A. Winkler[1]) vorgeschlagenen im glasirten Porcellantiegel unbedingt vorzuziehen ist, denn einmal hält es ungemein schwer, im Tiegel ein völlig reducirtes Kobalt zu erhalten, da die Erwärmung nur von unten und der Seite geschehen kann,

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. III. 420; auch Journal f. prakt. Chem. XCII. 449.

während der Wasserstoff, von oben eintretend, nur schwer zur vollen Wirkung gelangen kann; ferner kann man nur sehr geringe Mengen in Angriff nehmen, und muss, will man rasch zum Ziel gelangen, das Gebläse in Anwendung bringen, in Folge dessen ein Porcellantiegel kaum mehr als zweimal zu gebrauchen ist. Alle diese Missstände fallen bei der Reduction im Verbrennungsofen fort und es gelingt in kürzester Zeit, 40 bis 50 gr metallisches Kobalt resp. Nickel zu erhalten.

A. Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Elemente in ihren höheren Oxydationsstufen gründen.

1. Dr. A. Jorissen[1]) schlägt vor, die Metallsalze mit KOH und Bromwasser zu oxidiren, hierauf in der Kälte, ohne zu filtriren, 1 bis 2 ccm Cyankaliumlösung hinzuzufügen und zu filtriren. Nickel soll in Lösung gehen, während Kobalt ungelöst zurückbleibt. Der Verfasser gibt selbst an, dass die Methode nicht anwendbar sei, wenn viel Nickel neben wenig Kobalt vorhanden ist.

Die Methode ist überhaupt für quantitative Zwecke völlig ad acta zu legen, wie sich aus folgenden Versuchen ergibt:

Ein Gemisch, enthaltend je 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel wurde nach Zusatz von Kalihydrat mit Bromwasser oxydirt, die Lösung gekocht bis keine Gasentwicklung mehr stattfand, hierauf bis zur Temperatur des schmelzenden Eises abgekühlt und mit 2 ccm conc. Cyankaliumlösung tüchtig umgeschüttelt, hierauf filtrirt. Das Filtrat war tief goldgelb gefärbt; als mit eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde, ging eine tiefbraune Flüssigkeit durch's Filter, die sich auf das ursprüngliche Filtrat schichtete. Es wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser vollkommen rein war. Das Filter wurde verbrannt und sammt Rückstand im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom geglüht. Das gefundene Kobalt betrug 0,07350 gr. Der geglühte Rückstand wurde nochmals mit kochendem Wasser ausgefüsst und wieder im Wasserstoffstrom geglüht. Es resultirten jetzt 0,07310 gr Kobalt. Das Waschwasser reagirte schwach alkalisch. Das das Nickel enthaltende Filtrat wurde zweimal mit Königswasser zur Trockne verdampft und mit Kaliumnitrit aus essigsaurer Lösung

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. XXI. 208.

das in Lösung gegangene Kobalt ausgefällt. Gefunden wurden noch 0,0269 gr Kobalt. Nickel wurden 0,101 gr gefunden. Das auf dem Filter zurückgebliebene Kobaltsesquioxyd erwies sich Nickel frei.

Bei einem zweiten Versuche wurden 0,1 gr Nickel und 0,05 gr Kobalt angewendet. Nach dem Auswaschen war fast nichts mehr auf dem Filter.

Wendet man zu wenig Cyankaliumlösung an, so geht nicht alles Nickel in Lösung, wendet man zu viel an, so löst sich ein Theil des Kobalts mit auf.

2. A. Terreil[1]) schlägt vor, die Lösung der beiden Metallsalze mit Ammoniak im Ueberschuss bis zur Wiederlösung der gebildeten Oxydulhydrate zu versetzen, zum Kochen zu bringen und so lange Kaliumpermanganatlösung zufliessen zu lassen, bis die Lösung durch Ueberschuss desselben einige Augenblicke violett bleibt. Hierauf soll man Salzsäure bis zur vollständigen Wiederauflösung des gebildeten Manganniederschlages hinzusetzen und die Flüssigkeit noch 20 bis 25 Minuten bei mässiger Wärme halten. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte soll sich alles Kobalt als Roseokobaltchlorid in Form eines rothvioletten Pulvers abscheiden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, erst mit verdünnter kalter Salzsäure oder Salmiaklösung, dann mit Weingeist von gewöhnlicher Stärke ausgewaschen. Das Nickel haltige Filtrat erhält man im Kochen bis aller Weingeist entfernt ist, übersättigt mit Ammoniak und setzt Permanganat oder unterchlorigsaures Alkali zu und erhitzt zum Sieden. Nach des Verfassers Angaben schlägt sich alles Mangan nieder und Nickel bleibt in Lösung.

Die nach diesem Verfahren vorgenommenen Versuche waren durchaus ohne jeden befriedigenden Erfolg. Man erhielt in einigen Fällen sofort, in einigen erst nach 24 Stunden, in einigen erst nach 8 bis 14 Tagen und in einigen Fällen überhaupt gar keinen Niederschlag von Roseokobaltchlorid. Die erhaltenen Niederschläge waren meist sehr gering, in keinem einzigen Falle wurde sämmtliches Kobalt ausgefällt. In einem Falle resultirte beim Lösen des Manganniederschlages mit Salzsäure eine goldgelbe Flüssigkeit, aus der sich nach längerem Stehen gelbe Kryställchen des Luteosalzes abschieden.

---

[1]) Compt. rend. 62,

Was die Trennung des Mangans vom Nickel anbetrifft, so wurde stets eine geringe Menge Nickeloxydul mit niedergerissen.

3. M. G. Delvaux:[1]) Die Lösung beider Metallsalze wird mit Ammoniak im Ueberschuss bis zur Wiederlösung der Oxydulhydrate versetzt und so lange Kaliumpermanganatlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit dauernd rosa gefärbt bleibt. Man fällt nun mit reiner Kalilauge. Der Niederschlag soll nach Verfasser neben geringen Mengen Kobalt, Manganhydroxyd und alles Nickel als Oxydulhydrat enthalten. Man löst denselben in Salzsäure, behandelt ihn wie zuvor mit Ammoniak, Kaliumpermanganat und Kalilauge. Das Kobalt soll nun vollkommen in Lösung sein. Man säuert die vereinigten Filtrate mit Essigsäure an und fällt das Kobalt durch Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag von Nickel und Mangan löst man in Salzsäure und versetzt mit Ammoniak; bei genügend langem Stehen scheidet sich Mangan unter Einfluss der Luft als Oxyduloxydhydrat vollkommen ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und das Nickel mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Ein Gemisch beider Metallsalze, enthaltend 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel wurde wie oben angegeben, behandelt. Man erhielt 0,0974 gr Kobalt wieder, das noch wägbare Spuren Nickel enthielt. Nickel wurde bedeutend zu viel gefunden, der Nickelniederschlag war stark Kobalt und Mangan haltig. Weitere Versuche mit wechselnden Mengen von Kobalt und Nickel hatten denselben Misserfolg. Selbst bei tagelangem Stehen fiel nicht alles Mangan heraus.

4. O. Vortmann[2]) wendet als Oxydationsmittel unterchlorigsaures Natrium an. Man versetzt die ammoniakalische, Salmiak enthaltende Kobalt-Nickel-Lösung mit unterchlorigsaurem Natron; es erfolgt schon in der Kälte eine vollkommene Oxydation, was man daran erkennen soll, dass sich die Flüssigkeit tiefroth färbt und auf Zusatz von Wasser kein basisches Kobaltsalz mehr ausfällt. Kocht man, so geht die Oxydation noch schneller vor sich: nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine dunkelgelbe Farbe an und enthält das Kobalt als Luteosalz. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und setzt etwas Kalilauge hinzu, so soll sich alles Nickel sofort als Oxydulhydrat abscheiden.

---

[1]) Compt. rend. 92. 723.

[2]) Monatsh. f. Chem. 4. I. H.

In dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben fast genau dieselben Resultate und Erfahrungen wie die vorher besprochene Methode. Es wurde fast stets zu wenig etwas Nickel haltiges Kobalt und zu viel etwas Kobalt haltiges Nickel gefunden. Die gefundenen Werthe sind selbst für die Praxis nicht genügend.

5. Nach O. Popp[1]) soll sich beim Kochen einer Nickel- und Kobaltoxydulsalzlösung mit essigsaurem und unterchlorigsaurem Natron nur das Nickel als Oxyd abscheiden, das Kobalt soll schwarz in Lösung bleiben.

Von mehreren in dieser Richtung hin angestellten Versuchen sei hier einer der charakteristischsten gegeben.

Angewendet wurden 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel, gefunden wurden 0,0872 gr Kobalt und 0,113 gr Nickel.

6. Gibbs und H. Rose[2]) empfehlen eine Trennung beider Elemente durch Kochen mit Bleihyperoxyd.

Selbst nach mehrstündigem Kochen mit frisch bereitetem Bleihyperoxyd enthielt das Filtrat noch wägbare Spuren von Kobalt. (Sieh hierzu auch Gauhe, Zeitschr. f. anal. Chem. II. 73 ff.)

7. E. Fleischer[3]) bringt folgendes maassanalytische Verfahren in Vorschlag: Man bringt die beiden Metallsalze enthaltende Lösung auf ein bestimmtes Volumen, welches man genau halbirt; beide mittels Kalihydrat alkalisch gemachte Hälften kocht man mit unterchlorigsaurem Natron oder Bromwasser, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat. Aus der einen Hälfte filtrirt man das ausgeschiedene Kobaltsesquioxyd plus Nickelsesquioxyd ab und bringt den Niederschlag in eine mit Schwefelsäure versetzte überschüssige Eisenoxydulsalzlösung von bestimmtem Gehalt; den nicht oxydirten Theil des Eisenoxyduls misst man mit Chamäleon zurück und erfährt so die Menge des Kobalt plus Nickel. Den Niederschlag der anderen Hälfte kocht man mit Ammoniak, wodurch alles Nickeloxyd zu Nickeloxydul reducirt werden soll, während Kobaltoxyd unverändert bleibt und nunmehr in oben erwähnter Weise gleichfalls maassanalytisch bestimmt wird.

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 131. 363.
[2]) Pagg. Annal. 110. 413.
[3]) Journ. prakt. Chem. N. F. II. 48.

Zur Prüfung dieser Methode wurden folgende Maassflüssigkeiten dargestellt:

1. Chamäleonlösung: circa 5 gr Kaliumpermanganat wurden in einem Liter destillirten Wassers gelöst und der Liter auf reinen Klaviersaitendraht gestellt.
   1 ccm Chamäleon = 0,0082245 gr Eisen.
2. Eisenoxydulsalzlösung: 35 gr Eisenammoniumsulfat (Mohr, Titrirmeth. 1886. 207.) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in genau 500 ccm Wasser gelöst.
   1 ccm Eisenammoniumsulfatlösung = 1,2125 ccm Chamäleon = 0,01 gr Fe = 0,00954 gr Ko.
3. Unterchlorigsaures Natron: Ein kräftiger Chlorstrom wurde in eine concentrirte, mit Eis abgekühlte Sodalösung so lange eingeleitet, bis sich die ausgeschiedenen Salze wieder gelöst hatten.

Es wurden nun wechselnde Mengen der Nickel- und der Kobaltlösung mit einander vermischt, mit Kalilauge gefällt, unterchlorigsaures Natron zugesetzt und erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand; hierauf wurde nach der Fleischer'schen Angabe weiter verfahren und titrirt. Aus einer grossen Reihe von Versuchen seien in folgender Tabelle einige der charakteristischsten gegeben:

Kobalt		Nickel	
Angewendetes Co	Gefundenes Co	Angewendetes Ni	Gefundenes Ni
gr	gr	gr	gr
0,15	0,1627	0,15	0,13356
0,1	0,1104	0,1	0,08777
0,05	0,0573	0,05	0,0458
0,025	0,0258	0,025	0,0226
0,005	0,0052	0,005	0,0046

Man gelangte, wie die Tabelle zeigt, zu der eigenthümlichen Thatsache, dass man bei der Oxydation eines Kobaltsalzes mittels Alkali und unterchlorigsaurem Natron eine Oxydstufe des Elementes erhält, die höher als R_2O_3 liegt, während bei Nickel gerade das Gegentheil stattfindet; dort liegt das unter denselben Verhältnissen erhaltene Oxydationsproduct stets unter R_2O_3.

Hat man es mit einem Gemisch beider Metalle zu thun, so gleicht sich der Fehler gegenseitig etwas aus, und man erhält für die Praxis noch allenfalls genügende Resultate.

Was den zweiten Theil des Fleischer'schen Verfahrens anlangt, die Reduction des Nickelsesquioxydes mittels Ammoniak, Titration des Kobaltsesquioxydes und Bestimmung des Nickels aus der Differenz, so ist dasselbe insofern schon zu verwerfen, weil man, wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, stets erheblich mehr Kobalt auf Kosten des Nickels finden würde. Ausserdem aber ist zu bemerken, dass die Reduction des Nickelsesquioxydes durch Ammoniak durchaus nicht so glatt und schnell geschieht, als man es nach den Fleischer'schen Angaben erwarten sollte. Die Reduction ist im Gegentheil eine sehr langsame, und nur sehr starkes Ammoniak liefert einigermassen befriedigende Resultate. Auch ist die stark tingirende Kraft beider Metallsalze einer Chamäleontitration durchaus nicht günstig.

8. E. Donath[1]) und J. Mayrhofer[2]) modificiren das Fleischer'sche Verfahren dahin, dass sie in der einen Hälfte der Substanz die Metalle mittels KOH als Oxydule fällen und hierauf festes Jod oder concentrirte Jodlösung zusetzen, wodurch das Kobaltoxydulhydrat in das Oxydhydrat oxydirt wird, während das Nickeloxydulhydrat intact bleiben soll. In der andern Hälfte der Substanz oxydiren sie beide Elemente mittels unterchlorigsaurem Natron oder Bromwasser. Die Bestimmung ist gleichfalls eine titrimetrische, indem die entstandenen Oxyde in einem geeigneten Apparat mittels Chlorwasserstoffsäure gelöst werden, das frei werdende Chlor in eine Jodkaliumlösung geleitet wird und hierauf das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosolfat bestimmt wird.

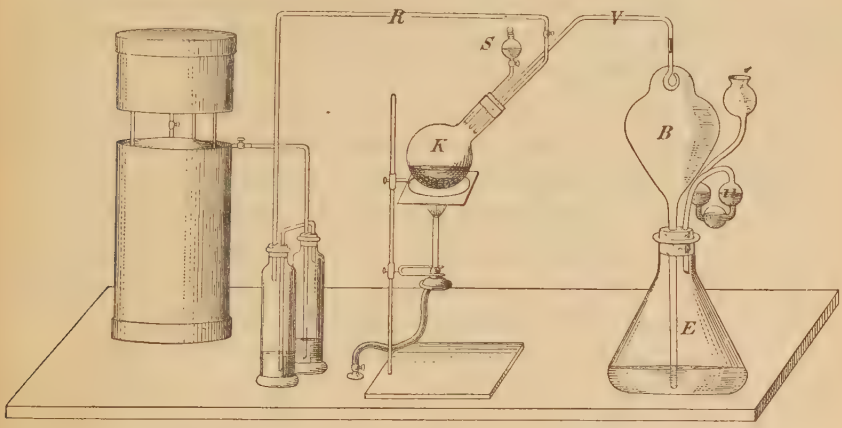
Die Donath'sche Methode hat, wie sofort zu ersehen ist, mit der Fleischer'schen Methode zwei Fehler gemeinsam: einmal laborirt sie an der schon gerügten schwankenden Oxydation der Metalle durch unterchlorigsaures Natron oder Bromwasser und zweitens an der Bestimmung des Nickels aus der Differenz, da auch das durch Oxydation mit Jod und Kalilauge erhaltene Kobaltoxyd durchaus nicht, wie Donath annimmt, genau der Formel Co_2O_3 entspricht, sondern darüber liegt.

---

[1]) Berl. Ber. 12. 1368.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie. II. 386.

Zur Prüfung der Donath'schen Methode wurde folgender Apparat construirt, der sich überhaupt zur jodometrischen Bestimmung von Superoxyden eignet.



In dem Kölbchen *K* befindet sich die zu analysirende Substanz, im Scheidetrichter *S* befindet sich Salzsäure; durch die Röhre *R*, die mit einem Glashahn verschliessbar ist, wird nach beendigter Reaction kohlensäurefreie Luft in das Kölbchen *K* geleitet, um das etwa noch vorhandene Chlor aus der Verbindungsröhre *V* und der Birne *B* in die Jodkaliumlösung im Erlenmeier-Kolben *E* und das bei allzustürmischer Reaction im Erlenmeier-Kolben nicht absorbirte Chlorgas in die Jodkaliumlösung der Kugelröhre *U* zu treiben. Die Birne soll bei einem etwaigen Zurücktreten der Jodkaliumlösung ein Uebertreten derselben in das Kölbchen *K* verhindern. Kohlensäure freie Luft wurde angewendet, weil Kohlensäure bei längerem Einleiten in eine Jodkaliumlösung Jod frei machte, wie mehrere Versuche ergaben.

Es wurden nun folgende Mengen Kobalt mit Kalilauge und Jod oxydirt, der Niederschlag filtrirt, ausgewaschen und sammt Filter im oben beschriebenen Apparat bestimmt:

Angewandtes Co	Gefundenes Co	Gefundene Proc.
gr	gr	
0,15	0,1633	108,87
0,1	0,1084	108,4
0,05	0,0547	109,4
0,025	0,0261	104,4
0,005	0,00518	103,6

Die gefundenen Resultate sind durchweg zu hoch, ja in einigen Fällen waren sie noch erheblich höher.

Reine Nickellösung wurde gar nicht durch Jod oxydirt; ein Gemenge beider, mit Bromwasser oxydirt, gab mit dem beschriebenen Apparat gleiche Resultate wie das Fleischer'sche Verfahren, d. h. für die Praxis noch genügende.

Um zu constatiren, ob es doch nicht auf eine oder die andere Weise gelänge, ein constantes Oxydationsproduct der beiden Elemente zu erhalten, wurden folgende Versuche veranstaltet:

a) Eine mit Kalilauge versetzte Kobaltlösung, desgleichen eine Nickellösung, wurden mit Bromwasser in der Kälte versetzt und sofort filtrirt. Die Resultate waren für Kobalt etwas befriedigender, für Nickel dagegen unbefriedigend, weil viel zu niedrig.

b) Eine mit Natriumcarbonat versetzte Kobalt-, desgleichen eine Nickellösung, wurden in der Hitze mit Bromwasser (eine andere Portion mit unterchlorigsaurem Natron) versetzt. Die Resultate deckten sich mit denen mit Kalilauge aus heisser Lösung erhaltenen.

c) Eine mit Natriumcarbonat versetzte Kobalt-, desgleichen Nickellösung, wurde wie in b, jedoch kalt gefällt. Ein Theil des Kobalts, resp. Nickels wurde nach längerem Stehen in ein grünes Bromat, in Alkali löslich, übergeführt, der andere Theil fiel als schwarzes Oxyd heraus; beim Kochen fiel alles Nickel und Kobalt nieder und die Resultate waren wie bei b.

d) Eine mit Natriumbicarbonat versetzte Kobalt-, desgleichen Nickellösung, gab, in der Kochhitze mit Bromwasser behandelt, dieselben Resultate wie in b, in der Kälte wie in c. In letzterem Falle wurde fast alles Nickel in ein grünes Bromat übergeführt, vom Kobalt nur ein Theil.

Mit anderen Fällungsmitteln wurden ähnliche Erfahrungen gemacht, so mit Baryumcarbonat und Natriumphosphat mit Kalilauge. Bei letzterem ist zu erwähnen, dass der blaue Niederschlag von Kobaltphosphat, mit Bromwasser gekocht, erst roth, dann blau, dann grau, schliesslich braunschwarz wird; Nickelphosphat schwärzt sich mit Bromwasser erst nach Zusatz von Kalilauge oder Natriumcarbonat.

Kocht man ein Gemenge von Nickel- und Kobaltchlorür mit Natriumbicarbonat und festem Jod, so geht allmählich alles Nickel als ein grünes Jodat in Lösung, während der grösste Theil des Kobaltes als ein rothes, krystallinisches Carbonat zurückbleibt, das erst nach weiterem Jodzusatz ebenfalls als ein grünes Jodat in Lösung geht. Die Trennung scheint, zwei Versuchen nach, annähernd quantitativ.

Behandelt man eine alkalische Nickellösung in der Kochhitze mit Wasserstoffsuperoxyd, so tritt keine Veränderung ein; Kobaltlösung, ebenso behandelt, wird oxydirt und zwar scheint das entstandene Oxyd fast genau der Formel Co_2O_3 zu entsprechen, wie folgende Versuche ergeben:

Angewandtes Co	Gefundenes Co	Gefundene Proc.
gr	gr	
0,1	0,0102	102,0
0,05	0,0498	99,6
0,025	0,025	100,0
0,005	0,00499	99,8

Die Bestimmung des Kobaltes auf diese Weise ist sehr bequem. Man kocht, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, lässt erkalten, versetzt mit etwas festem Jodkalium, gibt, ist dieses gelöst, Salzsäure oder besser Schwefelsäure hinzu und verschliesst das Gefäss fest. Ist alles gelöst, so titrirt man direct das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat.

9. C. Wicke[1]) fällt das Nickelsulfat mit überschüssiger Kalilauge und kocht hierauf unter reichlichem Zusatz von unterchlorigsaurem Natron, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat und sich unterchlorige Säure nicht mehr nachweisen liess. Nun liess er eine überschüssige Menge einer titrirten Arsentrioxydlösung zufliessen und erhitzte solange, bis das Nickeloxydhydrat in rein grünes Oxydulhydrat reducirt war. Hierauf wurde Weinsäure zugesetzt, bis zur klaren Lösung digerirt, mit Natriumcarbonat bis zur schwachen Alkalescenz versetzt und die überschüssige Arsentrioxydlösung mit

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. IV. 424.

Normal-Jodlösung zurücktitrirt. Wicke hält das Verfahren für noch nicht abgeschlossen, weil er, wie er ausdrücklich bemerkt, stets 0,5 bis 0,7 % des angewandten Nickels zu wenig findet.

Das Wicke'sche Verfahren wird wohl auch nie zum Abschluss kommen, wenn es nicht gelingt, ein constantes Nickelsesquioxyd zu erhalten, denn dieses ist, wie früher schon dargethan, die Quelle des erhaltenen Deficits. Für Kobalt würde das Wicke'sche Verfahren ebenfalls sehr wohl verwendbar sein, wenn man nicht den oben angegebenen kürzeren Weg vorzieht, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist, bei denen die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen wurde:

Angewandtes Co	Gefundenes Co
gr	gr
0,15	0,1502
0,1	0,0996
0,05	0,051
0,025	0,027
0,005	0,0047

Der Einwand A. Classens[1]): „Eine Bestimmung des Nickeloxydes durch Einwirkung auf arsenige Säure bietet keine Vortheile dar, im Gegentheil hat sie den Nachtheil, dass die überschüssige arsenige Säure mit dem Nickeloxydul eine in alkalischer Lösung unlösliche Verbindung bildet, während die arsenige Säure nur in alkalischer Lösung titrirt werden kann", erwies sich nicht als stichhaltig, da nach dem Wicke'schen Verfahren eine Titration sehr wohl möglich ist.

10. Pietro Gucci[2]) dampft die Lösung beider Metallsalze zur Trockne und erhitzt den Rückstand mit Salpeter bis zum ruhigen Schmelzen, nimmt hierauf mit warmem Wasser auf, filtrirt, wäscht heiss aus. Den erhaltenen Rückstand spritzt er in ein Becherglas, decantirt den grössten Theil des Wassers und behandelt mit circa dem doppelten Volumen verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,2), indem er eine Minute in siedendes Wasser taucht.

---

[1]) Mohr's Titrirmethode. VI. 349.
[2]) Gazz. chimic. 1886. 207. 209.

Hierauf kühlt er und filtrirt. Im Filtrat soll alles Nickel enthalten sein, das er mit KOH herausfällt, während das Kobaltoxyd ungelöst zurückbleibt.

0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel wurden auf obige Weise behandelt. Es resultirten 0,0894 gr schwach Nickel haltiges Kobalt und 0,111 gr Kobalt haltiges Nickel, in welch letzterem noch 0,009 gr Kobalt nachgewiesen werden konnten. Weitere Versuche gaben ähnliche Resultate. Zu bemerken ist, dass auch hier keine constanten Oxyde sich zu bilden scheinen; die für Kobalt gefundenen Werthe scheinen sich der Formel Co_3O_8 zu nähern, sind aber für eine Berechnung viel zu schwankend; die für Nickel gefundenen sind etwas befriedigender.

11. H. Rose setzt zur neutralen Lösung der Metallsalze freie Chlorwasserstoffsäure und leitet sodann durch die mit Wasser stark verdünnte Auflösung einen anhaltenden Strom von Chlorgas, so dass der über der Flüssigkeit befindliche Raum der geräumigen Flasche, wenn die Entwicklung des Gases aufgehört hat, Chlorgas enthält. Darauf fügt er frischgefällte kohlensaure Baryterde im Ueberschuss hinzu und lässt unter öfterem Umschütteln 12—18 Stunden in der Kälte stehen. Das Kobalt soll als schwarzes Kobaltoxyd ausfallen, während Nickel in Lösung bleibt. Henry (ibid. 983) schlägt an Stelle des Chlors Bromwasser vor, Denham (ibid.) Chlorkalk.

Nach dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben, dass die Rose'sche Methode, und zwar mit der Henry'schen Modification, annähernd befriedigende Resultate zu liefern im Stande ist, wenn man womöglich unter Eiskühlung arbeitet. Folgende Tabellen geben eine Reihe Resultate von Versuchen, die einmal bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, das zweitemal unter Eisabkühlung angestellt wurden:

a) Bei Zimmertemperatur.

(15 Stunden stehen lassen.)

Angewandtes Co	Angewandtes Ni	Gefundenes Co	Gefundenes Ni
gr	gr	gr	gr
0,15	0,05	0,1643	0,038
0,1	0,05	0,1254	0,0239
0,05	0,05	0,0671	0,033
0,005	0,05	0,0097	Spur
0,15	0,15	0,1842	0,116
0,1	0,1	0,1215	0,08
0,05	0,05	0,063	0,04
0,005	0,005	0,0075	0,0021
0,1	0,15	0,1238	0,1274
0,05	0,1	0,0694	0,081
0,025	0,1	0,0345	0,0904
0,005	0,1	0,0219	0,0834

b) Unter Eisabkühlung.

(15 Stunden stehen lassen.)

Angewandtes Co	Angewandtes Ni	Gefundenes Co	Gefundenes Ni
gr	gr	gr	gr
0,15	0,15	0,1482	0,1521
0,1	0,1	0,9987	0,1046
0,05	0,05	0,0496	0,0502
0,005	0,005	0,00502	0,0049
0,15	0,005	0,1489	0,0060
0,1	0,05	0,0998	0,0508
0,05	0,10	0,0507	0,0994
0,005	0,15	0,0051	0,15037

Erwärmt man, so wird auch alles Nickel als blauschwarzes Oxyd abgeschieden; jedoch auch hier ist zu bemerken, dass die erhaltenen Oxydationsstufen nicht constante Werthe zeigen; auch waren in den meisten Fällen im ausgeschiedenen Kobaltoxyd, wenn auch kaum wägbare, Spuren von Nickel nachweisbar.

12. v. Liebig[1]) setzt zur Auflösung beider Metalle Salzsäure bis zum starken Vorwalten, und fügt dann solange Cyankalium hinzu, bis der entstandene Niederschlag von Nickel- und Kobaltcyanür sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht einige Zeit, indem er von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure hinzufügt, jedoch nicht so viel, dass die Lösung sauer reagirt. Hierauf wird die Flüssigkeit mit mehr Salzsäure in einem Kolben gemischt und solange gekocht bis nach weiterem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine Cyanwasserstoffsäure mehr nachweisbar ist. Das Kobaltcyanür ist in Kobaltcyanid übergegangen, das Nickelcyanür ist zersetzt worden und es hat sich Nickelchlorür gebildet, welches mit Kalilauge ausgefällt und als NiO bestimmt wird. Das Filtrat wird mit Salpetersäure zur Trockne verdampft und längere Zeit im Porzellantiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse behandelt man mit heissem Wasser, Kobaltoxyd bleibt ungelöst zurück.

H. Rose[2]) hat diese Methode einer genauen Prüfung unterworfen und fand, dass dieselbe bei grösster Aufmerksamkeit genauere Resultate gebe, als irgend eine der zu seiner Zeit bekannten Methoden, mit Ausnahme der von ihm angegebenen schon oben besprochenen Trennung mittels Chlorgas und Baryumcarbonat.

Es ist mit dieser seiner Behauptung dem grossen Analytiker ein leicht verzeihlicher Irrthum unterlaufen.

Setzt man nämlich genug Cyankalium zur Metalllösung und kocht genügend lange unter sehr langsamem Salzsäurezusatz, so erhält man Resultate, mit denen die nach dem Rose'schen Verfahren gewonnenen keinenfalls concurriren können. Allerdings erfordert das aus der Schmelze erhaltene Kobaltoxyd, wie auch schon Rose bemerkt, eine nochmalige Lösung und Ausfällung, was die Methode bedeutend beeinträchtigt.

Liebig[3]) modificirte deshalb seine Methode folgendermassen: Beide Metallsalze werden mit Cyanwasserstoffsäure und Kalilauge versetzt und erwärmt, bis alles gelöst ist. Hierauf wird zum Sieden erhitzt, um die überschüssige Cyanwasserstoffsäure zu entfernen. Unter Wasserstoffentwicklung geht das Kobaltcyanür in das Kobalt-

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 41. 283.
[2]) Handb. d. anal. Chem. pag. 163.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 65. 244.

cyanid über, während alles Nickel als Cyanür vorhanden ist, welches mit aufgeschlämmten reinen Quecksilberoxyd theils als Oxydul, theils als Cyanür ausgefällt wird. Zur Ausfällung des Kobalts übersättigt man das Filtrat mit Essigsäure und fällt mit schwefelsaurem Kupfer das Kobalt als Kupferkobaltcyanid, welches man mit Kalilauge zerlegt und aus der Menge des abgeschiedenen Kupferoxydes die Menge des vorhandenen Kobaltes bestimmt. Will man das Kobalt unmittelbar bestimmen, so glüht man den Niederschlag, löst in Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrat das Kobalt nach einer der bekannten Methoden. Auch hier sind, wenn man sich genau nach der Vorschrift hält und vor allen Dingen genügend lange kocht, die Resultate überraschend zuverlässige. Ein Ausfällen des Kobaltcyanides mit Kupfersulfat ist nicht empfehlenswerth, weil entweder der Niederschlag, wie schon Rose bemerkt, zu schleimig und Kali haltig wird, oder er wird so fein krystallinisch, dass er durch jedes Filter hindurchgeht.

0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel nach der modificirten Liebig'schen Methode getrennt ergaben 0,1014 gr Kobalt und 0,0984 gr Nickel.

Wöhler[1]) hat die Liebig'sche Methode vereinfacht, indem er nach Ausfällung des Nickels mit Quecksilberoxyd die Lösung neutralisirt und das Kobaltcyanid mit Quecksilberoxydulnitrat ausfällt. Der schwere, weisse Niederschlag wird stark geglüht und das rückbleibende Kobaltoxydul in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Nach dieser Wöhler'schen Modification ausgeführte Versuche gaben sehr zufriedenstellende Resultate. Zerlegt man das Quecksilberkobaltocyanid, das vorher mit verdünnter Salpetersäure erwärmt worden, mit haloidfreiem Alkali, filtrirt den schwarzen Quecksilberoxydulniederschlag ab, übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure, setzt eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter einer titrirten Silberlösung hinzu, filtrirt nochmals und bestimmt im Filtrat das überschüssige Silbernitrat nach Volhard mit Sulfocyanammonium und Eisenoxydalaun, so hat man eine titrimetrische Bestimmung des Kobalt, die, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, durchaus befriedigende Resultate zu liefern im Stande ist.

---

[1]) Rose, anal Chem. 983.

Angewandtes Co	Gefundenes Co	Gefundene Proc.
gr	gr	
0,15	0,149125	99,42
0,1	0,0995	99,5
0,075	0,074125	98,84
0,025	0,02513	100,5
0,005	0,00525	105,0

Eine fernere Modification des Liebig'schen Verfahrens besteht darin, dass man die beiden Metallsalze mit überschüssigem Cyankalium kocht, bis keine freie Blausäure mehr nachweisbar ist, hierauf mit Bromwasser und Aetzkali das Nickel als schwarzes Oxyd ausfällt und das Kobaltkaliumcyanid wie gewöhnlich weiter behandelt.

Ganhe[1]) hat diese Modification ausführlich studirt und ist zu sehr zufriedenstellenden Resultaten gelangt. Hier sei nur bemerkt, dass auch das nach diesem Vorgang erhaltene Nickeloxyd unter Ni_2O_3 liegt. Eine fernere Modification des Liebig'schen Verfahrens gibt noch H. Rose[2]), indem er ein Gemenge von Nickel- und Kobaltoxyd mit Blausäure und sodann mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und hierauf mit Schwefelammonium und Schwefel kocht, bis die entstehende tiefschwarze Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat. Alles Nickel soll als Schwefelnickel zu Boden fallen, während alles Kobalt als Kobaltammoniumcyanid in Lösung bleibt.

Dies Verfahren gibt ebenfalls zufriedenstellende Resultate, doch gewährt es gegen die eben besprochenen keinen Vortheil, im Gegentheil hat man hier das Unangenehme, dass man das Schwefelnickel erst noch einmal in Königswasser lösen und dann noch einmal fällen muss.

13. C. Rössler[3]) fügt zur Lösung eines Kobaltsalzes eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter einer Normalsilberlösung, erhitzt auf dem Wasserbade unter Zusatz von Natriumcarbonat, so lange noch ein Niederschlag von $Ag_4OCo_2O_3$ entsteht, digerirt darauf mit

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. V. 73.
[2]) Handb. d. anal. Chem. 983.
[3]) Ann. Chem. 200. 323.

etwas Ammoniak, um das mitgefällte Silbercarbonat zu lösen, filtrirt, übersättigt mit Salpetersäure und titrirt das überschüssige Silber mit Rhodanammonium und Eisenoxydalaun nach Volhard zurück.

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate:

Angewandtes Co	Gefundenes Co	Gefundene Proc.
gr	gr	
0,1	0,0945	94,5
0,075	0,072	96,0
0,05	0,0485	97,0
0,01	0,009	90,0

Die gewonnenen Resultate sind alle zu niedrig, was seinen Grund wohl darin hat, dass das Natriumcarbonat das Kobaltsalz nur unvollkommen als Oxyd ausfällt. Verwendet man an Stelle des Carbonates das (vollkommen haloidfreie) Kaliumhydroxyd, so werden die Resultate ungleich günstiger:

Angewandtes Co	Gefundenes Co	Gefundene Proc.
gr	gr	
0,1	0,09974	99,74
0,075	0,0755	100,67
0,05	0,05	100,0
0,01	0,0097	97,0

Die Rössler'sche Methode ist insofern interessant, weil sie, wie die nach ihr zu besprechende Cl. Winkler'sche Methode auch noch befriedigende Resultate in Gegenwart nicht zu grosser Mengen Nickel gibt.

14. Clemens Winkler[1]) gründet eine titrimetrische Bestimmung des Kobaltes darauf, dass das Kobaltoxydul schon in der Kälte aus vollkommen neutraler Lösung durch Kaliumpermanganat

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 92. 449.
Zeitschr. f. anal. Chem. III. 420. VII. 48.
Maassanalyse. Freiberg 1883. 73.

zu $Co_2(OH)_6$ oxydirt wird. Zur Ausführung der Titration gebraucht Winkler folgende Maassflüssigkeiten:

a) Zehntel-Kobaltlösung: 5,86 gr reines metallisches Kobalt werden in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft und hierauf genau zu ein Liter in Wasser gelöst.

b) Zehntel-Permanganatlösung: 5,27 gr übermangansaures Kalium werden in ein Liter Wasser gelöst.

c) Quecksilberoxyd: Man löst $HgCl_2$ in heissem Wasser und setzt solange Kalilauge zu, bis der Niederschlag rein gelb ist, hierauf decantirt man bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

Die Titration erfolgt, indem man das Kobaltchlorür, das völlig neutral sein muss und nach Winkler's eigenen ausgezeichneten Untersuchungen frei von Schwefelsäure, organischen Säuren, Phosphorsäure, Arsensäure, Salpetersäure, Mangan, Eisenoxydul, mit Quecksilberoxyd versetzt und aus der Gay-Lussac'schen Bürette unter stetem Umschwenken die titrirte Permanganatlösung in die kalte Flüssigkeit tropfen lässt. Sofort beginnt die Ausscheidung eines dunkeln Niederschlages, der sich gegen Ende der Reaction ziemlich schnell absetzt. Ist die überstehende Flüssigkeit bleibend schwach rosa gefärbt, so ist die Operation beendet.

Der Titer der Chamäleonlösung auf Zehntel-Normal-Kobaltlösung eingestellt, ergab sich wie folgt:

Angewandte $^1/_{10}$ Kobaltlösung		Verbrauchtes Chamäleon	1 ccm Chamäleon entspricht gr Co
ccm	gr	gr	
20	0,1172	20,35	1 ccm = 0,00576 gr
15	0,0879	15,2	1 „ = 0,005783 „
10	0,0586	10,2	1 „ = 0,005745 „
5	0,0293	5,1	1 „ = 0,005745 „

Es wurden nun, um die Empfindlichkeitsgrenze der Methode zu fixiren, folgende Versuche angestellt:

Angewandtes Co	Verbrauchtes Chamäleon	Gefundenes Co	
gr	ccm	gr	Procent
0,25	43,5	0,250125	100,05
0,2	34,7	0,198525	99,26
0,1	17,35	0,0997625	100,43
0,05	8,9	0,051175	102,350
0,025	4,35	0,0250125	100,05
0,0125	2,1	0,012075	96,65
0,005	0,87	0,005025	100,05

Die Methode liefert also selbst bei verhältnissmässig sehr grossen und sehr geringen Mengen durchaus brauchbare Resultate, namentlich wenn man von Zeit zu Zeit etwas Quecksilberoxyd und einige Tropfen chlorürfreien Eisenchlorides zusetzt.

Anders verhält es sich bei Gegenwart von Nickel. Eine Reihe von Titrationen unter Nickelchlorürzusatz in den verschiedensten Verhältnissen bestätigten die Angabe Winklers, dass für das Verhältniss Co : Ni = 1 : 4 die Resultate gerade noch der Praxis genügen können; auch ist zu bemerken, dass man bei Gegenwart von Nickel nicht mit zu geringen Mengen arbeiten darf; ein Minimum von 0,03 gr dürfte gerade noch annehmbare Resultate liefern. Ist der Kobaltgehalt ein sehr geringer, so empfiehlt es sich, eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter der Normal-Kobaltlösung vor der Titration zuzusetzen und sie nachher vom erhaltenen Resultat wieder abzuziehen; auch dürfte es angebracht sein, mit nicht zu grossen Mengen Kobalt zu arbeiten (0,075 bis 0,1 gr würden ungefähr die besten Resultate geben) und eine Chamäleonlösung zu verwenden, die nur halb so stark ist als die von Winkler in Vorschlag gebrachte, da ein Tropfen derselben immerhin eine sehr tingirende Kraft besitzt und ein geringer Ueberschuss nicht gleich so grosse Fehlerdifferenzen erzeugt, wie eine doppelt so starke Lösung.

Was den Einwurf anlangt, der von verschiedenen Seiten erhoben wurde, dass das Quecksilberoxyd wegen seiner gelben Farbe das Erkennen der Endreaction erschwere, so ist derselbe vollkommen unbegründet; im Gegentheil begünstigt es den Verlauf der Reaction, indem es die in der Flüssigkeit suspendirten Kobaltoxydhydratpartikelchen zu Boden reisst und dadurch die Lösung klärt.

Der Vorschlag von Ganhe[1]), bei der Titerstellung der Normalkobaltlösung soviel Nickelchlorür zuzufügen, dass sie eine gleiche Farbennüance erhält, wie die Lösung, deren Kobaltgehalt man untersuchen will, hebt die Unsicherheit bei Erkennung der Endreaction zu wenig, als dass es sich lohnte, zu jeder neuen Titration jedesmal eine neue Titerstellung vorzunehmen; namentlich wenn es sich darum handelt, mehrere Bestimmungen rasch nebeneinander auszuführen.

Gute, für die Praxis genügende Resultate werden auch erzielt, selbst bei ziemlich bedeutendem Nickelgehalt, wenn man zeitweilig einige Cubikcentimeter chlorürfreien Eisenchlorides in die Flüssigkeit laufen lässt, tüchtig umschüttelt, und dann nicht bis zur Röthung, sondern bis zur vollkommenen raschen Klärung titrirt:

Angewandtes Co	Angewandtes Ni	Co : Ni	Verbrauchtes Chamäleon	Gefundenes Co	Gefundene Procente
gr	gr		gr	gr	
0,0586	0,1758	1 : 3	10,1	0,058075	99,12
0,0586	0,293	1 : 5	10,3	0,05925	101,11
0,0586	0,586	1 : 10	10,3	0,05925	101,11
0,0293	0,0879	1 : 3	5,05	0,02897	98,2
0,0293	0,1465	1 : 5	5,0	0,02865	97,87
0,0293	0,293	1 . 10	4,8	0,02735	93,3

B. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelverbindungen beider Elemente gründen.

1. H. Fleck[2]) setzt die mit Salmiak versetzte und mit Ammoniak übersättigte Lösung beider Metallsalze 12 Stunden der Luft aus, fügt Schwefelammonium hinzu im Ueberschuss, verdampft solange im Wasserbade, bis Lackmuspapier nicht mehr gebräunt wird, lässt erkalten und fügt einige Cubikcentimeter Cyankaliumlösung (1 : 12) bei möglichst niedriger Temperatur hinzu und lässt einige Minuten damit in Berührung, filtrirt ab, wäscht mit 80 %

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. IV. 63.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 97. 303.
Zeitschr. f. anal. Chem. V. 399.

Alkohol aus, äschert Filter und Niederschlag ein, löst in Königswasser, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit Schwefelammonium. Das nun reine Schwefelkobalt führt er durch Verbrennen und Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure in neutrales C_1SO_4, über das er als solches bestimmt. Aus der Lösung fällt er das Nickel als Cyannickel, glüht an der Luft, löst in Königswasser, fällt mit Aetzkali und bestimmt das erhaltene Nickeloxydul.

Die Fleck'sche Methode hat vor allen bisher besprochenen Methoden das voraus, dass sie, ausser ihrer geringen Schärfe die umständlichste von allen ist.

Eine Reihe von Versuchen ergab, dass trotz tagelangen Stehens und Digerirens mit Cyankalium unter Eisabkühlung, stets ein nicht unerheblicher Theil des Kobaltsulfides mit in Lösung ging.

Gugard[1]), der dieses Verfahren ebenfalls empfiehlt, hat es in keiner Weise verbessert.

2. C. Künzel[2]) schlägt vor, beide Metalle aus ammoniakalischer Lösung mittels Schwefelkalium zu titriren.

Es wurden zur Prüfung dieser Methode auf ihre Schärfe und Brauchbarkeit ca. 10 gr chemisch reines Aetzkali (Siehe Cl. Winkler, Maassanalyse) in einem Liter Wasser gelöst, die Lösung genau halbirt und die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff übersättigt, darauf die andere Hälfte wieder hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde in einer mit Quetschhahn versehenen und mit der Gasleitung in Verbindung gebrachten Flasche aufbewahrt.

Die Titerstellung, welche einmal auf Kobaltlösung, das anderemal auf Nickellösung genommen wurde (Indikator Natroprussidnatrium), ergab folgende Werthe:

Für Kobalt			Für Nickel		
Angewandtes Co	Verbrauchtes KHS	1 ccm KHS = gr Co	Angewandtes Ni	Verbrauchtes KHS	1 ccm KHS = gr Co
gr	ccm	gr	gr	ccm	gr
0,2	31,8	0,00629	0,2	30,0	0,00667
0,15	24,0	0,00625	0,15	23,4	0,00641
0,1	16,2	0,006173	0,1	14,9	0,0067
0,05	8,1	0,006173	0,05	7,4	0,00676

[1]) Bull. soc. chim. d. Paris. 25. 510.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 88. 486.

Es fällt sofort auf, dass man für die gleiche Menge Kobalt mehr Schwefelkaliumlösung verbraucht, wie für die gleiche Menge Nickel und dass die Resultate ausserordentlich schwankend sind. Dies legte die Vermuthung nahe, dass die entstandenen Sulfüre gar nicht einer constanten Formel RS entsprechen, welche Vermuthung durch folgende Versuche bestätigt zu werden scheint:

Es wurden bestimmte Mengen sowohl des Kobaltsalzes als auch des Nickelsalzes mit Schwefelkalium bei Vermeidung jeden Ueberschusses des letzteren gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag wurde hierauf in ein Becherglas gespritzt, mit Ammoniak versetzt und eine bestimmte Menge Kupfersulfat hinzugegeben. Es erfolgte eine sofortige Umsetzung. Von dem entstandenen Schwefelkupfer wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und das überschüssige Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und als Schwefelkupfer bestimmt. Von dem durch die Umsetzung verbrauchten Kupfer auf die beiden Metalle Kobalt und Nickel zurückgerechnet, ergab stets ein Mehr für Kobalt und ein geringes Minus für Nickel. Zu ähnlichen Resultaten gelangte man auch, als man die Sulfüre mit ammoniakalischer Silberlösung von bestimmtem Gehalt umsetzte, abfiltrirte, mit Salpetersäure das Filtrat übersättigte und nach Volhard mit Rhodenammonium und Eisenoxydalaun zurücktitrirte. Zu diesem gerügten Uebelstand der ungleichmässigen Zusammensetzung der Sulfüre (die gefundenen Werthe lassen sich in keine bestimmte Formel bringen) und die, wenn auch geringe, Löslichkeit derselben in Ammoniak, wodurch es schwer hält einen geeigneten Indicator zu finden, machen die Künzel'sche Methode so gut wie werthlos.

C. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Phosphorsäureverbindungen beider Metalle gründen.

1. Ph. Dirvell[1]) bestimmt zunächst beide Metalle zusammen im Wasserstoffstrom, löst hierauf in Salpetersäure, nimmt mit 50 ccm Wasser auf und fügt etwa soviel einer Lösung von 30 gr Phosphorsalz in 250 gr kalten Wasser, 30 gr verwitterten kohlensaurem Ammoniak in 250 gr kaltem Wasser (letztere Lösung mit Kohlensäure solange

[1]) Compts. rend. 89. 903.

übersättigt, bis kein Ammoniak mehr entweicht) hinzu, dass die Menge des Phosphorsalzes das Dreissigfache des Gewichtes von Kobalt und Nickel beträgt. Man erwärmt die Mischung langsam; es entweicht Kohlensäure, kocht dann einige Sekunden (Ammoniak-Geruch), versetzt darauf mit 2—3 ccm Ammoniak, so dass sich der Niederschlag zum grössten Theile wieder löst; erhitzt nochmals vorsichtig auf 100 °. Man erhält einen purpurvioletten Niederschlag, der sich rasch absetzt. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, verbrennt das Filter und glüht den Rückstand sammt Niederschlag. Die Berechnung erfolgt nach der Formel $2CO, P_2O_5$. Aus dem blauen Filtrat wird das Nickel durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und in bekannter Weise weiter behandelt.

Es gelingt, bei einiger Uebung, mit dieser Methode befriedigende Resultate zu erzielen. Man muss nur, wie schon Fresenius[1]) bemerkt, namentlich nach dem Ammoniakzusatz öfter umschwenken und nicht zu lange kochen lassen, aber trotzdem gelingt es selten, sofort das Kobalt nickelfrei zu erhalten. Man decantirt dann die klare Flüssigkeit und löst den Niederschlag nochmals in etwas Phosphorsäure und verfährt dann genau noch einmal so, wie oben angegeben. Zur Charakteristik dienen die beiden folgenden Versuche:

a) 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel als neutrale Nitrate wurden nach Dirvell's Angabe behandelt. Der erhaltene purpurviolette Niederschlag wurde gleich das erstemal geglüht und gewogen; es ergaben sich 0,1147 gr Kobalt. Der Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und nach der Liebig'schen Methode behandelt; es ergaben sich 0,0997 gr Kobalt und 0,0152 gr Nickel.

b) 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel wurden in gleicher Weise behandelt, der erhaltene Niederschlag wurde nochmals gelöst und ebenso behandelt; es resultirten 0,0998 gr Kobalt und 0,1020 gr Nickel.

Das Nickel mit Schwefelwasserstoff auszufällen und als Schwefelnickel zu bestimmen, empfiehlt sich, wie Fresenius[2]) nachweist, nicht, da die Nickelausfällung in ammoniakalischer Lösung keine

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. XIX. 196.
[2]) ibid. 196 u. a. a. O.

vollständige ist und das erhaltene Schwefelnickel, wie auch schon oben nachgewiesen wurde, keine constante Zusammensetzung hat. Man sättigt die ammoniakalische Nickellösung am besten mit Kalilauge, kocht bis aller Ammoniak entwichen ist und fällt mit Bromwasser.

Eine Modification des Verfahrens, welche Dirvell selbst angibt, indem er statt des doppeltkohlensauren Ammoniums das essigsaure in Vorschlag bringt, verbessert die Methode in Nichts.

2. Joh. Clark[1]) ändert das Dirvell'sche Verfahren dahin ab, dass er die Metallsalzlösung mit überschüssigem Ammoniumphosphat (etwa dem fünffachen Gewicht beider Metalle) und (etwa dem fünfzehnfachen Gewicht) verdünnter Salzsäure versetzt, einige Minuten im Sieden erhält und die noch siedende Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat; hierauf rührt er lebhaft um, wobei sich der grösste Theil des Kobaltes als purpurrothes krystallinisches Pulver abscheidet. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt. Das nickelhaltige Filtrat enthält noch etwas Kobalt, das sich beim Erwärmen auf 100 ° mit etwas Nickel abscheidet. Man löst diesen letzten Niederschlag in Salzsäure und verfährt noch einmal wie oben.

Durch die Clark'sche Modification ist das Dirvell'sche Verfahren in keiner Weise gefördert worden. Im Gegentheil werden die Werthe, trotz wiederholten Fällens und Lösens stets schwankend, indem man stets etwas zuviel Kobalt auf Kosten des Nickels findet.

D. Trennungs- und Bestimmungsmethoden der beiden Elemente, mit verschiedener Grundlage.

1. Fischer[2]) empfiehlt die Trennung des Kobalts vom Nickel aus essigsaurer Lösung mit Kaliumnitrit.

Diese Methode ist schon von Ganhe[3]) auf das Eingehendste studirt und als vorzüglich befunden worden. Siehe auch: Stromeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.). Genth und Gibbs (ibid. 104. 309.). Rose (Pogg. Ann. 110. 412.). Fresenius (Anal. Chem.) u. a. a. O.

---

[1]) Chemic. News. 48. 262.
[2]) Pogg. Annal. 72. 474.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 84.

2. Demarcay[1]) empfiehlt das Verhalten der ammoniakalischen Metallsalzlösung gegen metallisches Zink zur Trennung beider Elemente. Nach ihm soll zuerst das Nickel und dann das Kobalt ausfallen.

Die in dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben, dass allerdings zuerst das Nickel ausfällt, dass man aber andrerseits absolut keinen Anhaltspunkt dafür hat, wann alles Nickel ausgefallen ist und wann das Kobalt auszufallen beginnt. Eigenthümlich ist es, dass, nachdem auch alles Kobalt ausgefällt ist, die Lösung eine deutliche Blaufärbung zeigt (mit Schwefelammonium erhält man einen rein weissen Niederschlag von Schwefelzink).

3. W. Sky[2]) versucht eine Trennung der Elemente durch Kochen der Chlorüre mit Sulfocyanalkali.

Die angestellten Versuche waren bisher unbefriedigend.

4. W. Clarke[3]) gründet eine Trennung von Nickel und Kobalt auf die Leichtlöslichkeit des Ferricyannickel in Ammoniak.

Die Trennung ist annähernd quantitativ, jedoch findet man meist etwas zu wenig Nickel. Empfehlenswerth ist die Methode nicht, weil man nach Zerstörung der Ferriverbindungen erst wieder eine Trennung der beiden Metalle von Eisen vornehmen muss.

5. Gibbs schlägt vor, das Nickel- resp. Kobaltsalz mit Oxalsäure zu fällen, abzufiltriren und im Filtrat die überschüssige Oxalsäure zurückzutitriren.

Die gewonnenen Resultate sind alle viel zu niedrig, da die betreffenden Metalloxalate etwas löslich sind. Es ergab sich, dass diese Methode eine der ungenauesten ist, die in Vorschlag gebracht wurde. Fällt man nach Classen aus einer Lösung von oxalsaurem Nickelkalium das Nickel als Oxalat durch Essigsäure, versetzt hierauf den Niederschlag mit Salzsäure, erwärmt auf 50 ° C. und titrirt jetzt mit Chamäleon, so erhält man ungleich bessere Resultate. Freilich ist es in diesem Falle angebrachter, das Nickeloxalat zu glühen und das Nickel als Oxydul zu wägen.

6. Illinski und G. v. Knorre[4]) versetzen die Lösung beider Metalle mit einigen Cubikcentimetern freier Salzsäure und geben

---

[1]) Bullet. soc. Chim. de Paris. 32. 310.
[2]) Chem. News. XVIII. 201.
[3]) ibid. XX. 154.
[4]) Berl. Ber. XVIII. I. 699.

zur heissen Lösung eine heisse Lösung von nicht zu wenig Nitroso-β-Naphtol in 50 % Essigsäure. Man lässt den Niederschlag absetzen, filtrirt nach einigen Stunden, wäscht zuerst mit kalter, hierauf mit warmer 12 procentiger Salzsäure und zuletzt mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag wird getrocknet und sammt dem verbrannten Filter unter Zusatz von einigen Messerspitzen voll wiederholt umkrystallisirter, aschenfreier Oxalsäure im tarirten Rose'schen Tiegel verascht. Man glüht hierauf im Wasserstoffstrom und wägt als metallisches Kobalt. Das Nickel bestimmt man, indem man in einem aliquoten Theil der ursprünglichen Substanz Nickel + Kobalt nach einer der besprochenen Methoden bestimmt und das Nickel aus der Differenz berechnet, oder man verdampft das von Kobalt erhaltene Filtrat zur Trockne, glüht, nimmt mit Salzsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind auf und bestimmt das Nickel durch Ausfällen mit Kalilauge.

Die Resultate, welche mit diesem Verfahren erzielt werden, sind recht gute, nur darf man nicht mit zu grossen Mengen Kobalt arbeiten und Sorge tragen, dass auch alles Kobalt ausgefällt ist; man braucht verhältnissmässig sehr viel von der Nitroso-β-Naphtollösung und der erhaltene Niederschlag ist ungemein voluminös. Aus einer grösseren Reihe von Versuchen seien folgende Resultate hier gegeben:

Angewandten Co	Angewandtes Ni	Gefundenes Co	Gefundenes Ni
gr	gr	gr	gr
0,1	0,005	0,0993	0,0052
0,05	0,025	0,0498	0,0254
0,025	0,05	0,0231	0,0507
0,005	0,1	0,0047	9,1013

Die Reaction mit Nitroso-β-Naphtol auf Kobalt ist so empfindlich, dass selbst bei Spuren, wo die Fischer'sche Nitritreaction versagt, eine deutliche Trübung eintritt. Ein Glühen mit Oxalsäure oder besser im schwachen Sauerstoffstrome ist unbedingt nöthig, namentlich wenn die Kobaltmenge eine bedeutende ist; unterlässt man es, so erhält man stets zu hohe Resultate. Das Kobalt scheint in diesem

Falle mit dem Kohlenstoff eine Verbindung einzugehen, die selbst vor dem Gebläse nicht zu zerstören ist. Glüht man nämlich eine grössere Quantität Nitroso-β-Naphtolkobalt erst auf freier Flamme, hierauf über dem Gebläse bis kein Aufleuchten verbrennender organischer Substanz mehr stattfindet und die Masse dunkelroth und gleichmässig glüht, so erhält man ein schweres schwarzes Pulver. Dasselbe mit kalter Salzsäure übergossen, gibt Kobaltchlorid, das intensiv violett gefärbt ist und beim Eindampfen eine gallertartige Masse zurücklässt, die erst durch erneutes Glühen zerstört wird; ferner bleibt ein schwarzer Rückstand, der nicht verbrennbar ist; behandelt man denselben mit concentrirtem Königswasser in der Kochhitze, so resultirt eine braunrothe bis dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Concentriren intensiv grün wird. Aus derselben fällt Natriumcarbonat und Kobaltcarbonat; filtrirt man dieses ab und versetzt das alkalische Filtrat mit Bromwasser, so fällt wieder schwarzes Kobaltoxyd heraus; filtrirt man dieses wieder ab, verdampft zur Trockne und glüht, so erhält man wieder einen stark kobalthaltigen Rückstand.

Auf die längst zurückgelegten älteren Trennungsmethoden von Phillips[1]), nach welcher man beide Metallsalze mit Ammoniak bis zur Wiederlösung übersättigt, mit Chlorammonium versetzt und in einer verschliessbaren Flasche das Nickel mittels Kalilauge fällt, sowohl als auch von Langier[2]), welcher die Oxalate aus ammoniakalischer Lösung durch Verdunsten abscheidet, wurde in vorliegender Arbeit keine Rücksicht genommen; desgleichen auch auf das elektrolytische Verfahren.

Als vorliegende Arbeit gerade abgeschlossen war, kam von München die erfreuliche Kunde, dass es rastlosem Forscherfleisse endlich gelungen sei, das Räthsel zu lösen, welches das eigenthümliche Verhalten von Kobalt und Nickel in ihren Verbindungen jedem Analytiker stellte. Die Herren Krüss und Schmidt[3]) theilen mit, dass es ihnen, anlässlich der Atomgewichtsbestimmung von Kobalt und Nickel, gelungen sei, ein neues Element zu entdecken, welches einen gemeinsamen Componenten beider genannter Metalle bilde.

---

[1]) Phil. May. Bd. XVI. 312.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. Bd. 9. 267.
[3]) Berl. Ber. 1889. 11.

Die Mittheilungen über die Eigenschaften dieses neuen Elementes sind bisher viel zu spärlich, als dass man es für gerathen erachten könnte, sich irgend welchen Speculationen hinzugeben, doch soll es sich, nach den Entdeckern dem Zink sehr ähnlich verhalten. Ist letzteres der Fall, so liesse sich manche auffällige Erscheinung erklären, die bei vorliegender Arbeit zu Tage trat. So vor allen Dingen die so unangenehme, wechselnde Zusammensetzung der Metalloxyde, die bei der jodometrischen Bestimmung zu Tage trat und dieselbe fast unbrauchbar machte. Es würde sich dieser Umstand dann leicht so erklären lassen, dass reines Kobalt bei der Oxydation ein constantes Oxyd zu bilden im Stande ist, das über Co_2O_3 liegt, diese Oxydationsstufe jedoch bisher nicht fixirt werden konnte, da das noch anwesende neugefundene Element, welches als Kobalt bisher mit in Rechnung gesetzt wurde, sich nicht analog mit oxydiren lässt, in Folge dessen beim Uebergiessen mit Chlorwasser kein, oder doch bedeutend weniger Chlor freimacht, und so die bisher unerklärlichen Fehlerdifferenzen hervorruft. Beim Nickel ist anzunehmen, dass sich wohl ein Oxyd, entsprechend der Formel Ni_2O_3 bildet, jedoch das nicht höher oxydirte neue Element das Deficit in der Chlorentwicklung verursacht.

Hierher dürfte auch das eigenthümliche Verhalten der Kobaltphosphorsäureverbindung zu stellen sein. Kocht man nämlich den blauen Niederschlag, den man durch Fällen einer Kobaltlösung mit Natriumphosphat erhält, mit Bromwasser, so wird, wie schon oben erwähnt wurde, der Niederschlag braunschwarz und entwickelt beim Uebergiessen mit Salzsäure Chlor; leitet man dies in Jodkalium und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung, so findet man, dass das Kobalt in der qu. Phosphorsäureverbindung als ein Oxyd vorhanden ist, das unter Co_2O_3 liegt. Kocht man einen Nickelphosphat-Niederschlag mit Brom, so findet keine Oxydation statt. Man greift daher wohl nicht fehl, wenn man annimmt, dass das bisher unbekannte, dem Kobalt beigemengte Element sich nicht mit oxydirt und so das Minus in dem erhaltenen Chlor hervorruft. Bei den Schwefelammoniumniederschlägen dürfte sich die Sache analog gestalten, indem das Kobalt jedenfalls ein Sulfid zu bilden im Stande ist, das über CoS liegt, während Nickel das constante Sulfür NiS bildet. Beide Schwefelverbindungen entzogen sich jedoch bisher einer genauen Bestimmung wegen der unbekannten Schwefelverbindung des neuen Elementes, auf deren Kosten, wie

auch Krüss andeutet, jedenfalls die theilweise Löslichkeit der Schwefelverbindungen in überschüssigem Schwefelammonium kommt.

Endlich dürfte hier noch zu erwähnen sein, dass bei den nach der Knorr'schen Methode vorgenommenen Trennungen stets zu wenig Kobalt und zu viel Nickel gefunden wurde, welche Erscheinung sich daraus erklären lassen dürfte, dass die Nitroso-β-Naphtol-Verbindung des neugefundenen Elementes jedenfalls in Salzsäure löslich ist.

E. Mühlthaler, Kgl. Hof-Buchdruckerei, München.